

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 décembre 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/94453 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 7/04, B60C 13/00, C09D 175/04

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP01/06356

(22) Date de dépôt international : 5 juin 2001 (05.06.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
00/07313 7 juin 2000 (07.06.2000) FR

Publiée :

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR]; 23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(72) Inventeurs; et

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COTTIN, Alain [FR/FR]; 15, rue du Temple, Bâtiment B, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). PEYRON, Georges [FR/FR]; 38, rue des Charmettes, F-63200 Riom (FR).



(54) Title: METHOD FOR PROTECTING A TYRE AGAINST OZONE

A1
WO 01/94453

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PROTECTION D'UN PNEUMATIQUE VIS À VIS DE L'OZONE

(57) Abstract: The invention concerns a method for protecting against ozone at least part of the outer surface of a tyre, whereof the composition is based on substantially saturated diene elastomers which consists in: treating the surface of the vulcanised tyre so as to functionalise the elastomers of said surface; applying on said treated surface at least a coat consisting of an aqueous dispersion of polyurethane; allowing said coat to dry until a protective coating is formed.

(57) Abrégé : Procédé de protection anti-ozone d'au moins une partie de la surface extérieure d'un pneumatique, dont la composition est à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés dans lequel: - on fait subir un traitement à la surface du pneumatique vulcanisé afin de fonctionnaliser les élastomères de cette surface, - on applique sur cette surface traitée au moins une couche constituée par une dispersion aqueuse de polyuréthane, - et on laisse sécher cette couche jusqu'à la formation d'un revêtement de protection.

- 1 -

PROCEDE DE PROTECTION D'UN PNEUMATIQUE VIS A VIS DE L'OZONE

L'invention concerne l'état de surface de la surface extérieure des pneumatiques et plus particulièrement leur protection vis-à-vis de l'ozone et l'amélioration de leur esthétique.

En effet, les compositions caoutchouteuses vulcanisées à base de polymères diéniques comportant des doubles liaisons éthyléniques dans leur chaîne principale sont très sensibles à l'action de l'ozone.

10 Lorsqu'un article réalisé avec une telle composition élastomérique est soumis à une contrainte en présence d'ozone, l'action néfaste de l'ozone se manifeste par l'apparition de craquelures de surface orientées perpendiculairement à la direction de la contrainte. Si cette contrainte subsiste ou chaque fois qu'elle se produit, les craquelures se développent et peuvent causer la rupture complète de
15 l'article.

Pour limiter cette dégradation, les compositions élastomériques incorporent couramment des composés chimiques anti-ozone ainsi que des cires. Les composés chimiques anti-ozone ralentissent la formation et la propagation des fissures dans des conditions de sollicitations statiques et dynamiques. Les cires
20 apportent un complément de protection en statique par la formation d'un revêtement protecteur en surface.

Ces moyens de lutte contre la dégradation due à l'ozone ont prouvé leur efficacité. Malheureusement, les composés anti-ozone les plus efficaces ainsi que les cires se caractérisent aussi par leur aptitude à migrer jusqu'à la surface des

- 2 -

articles et à les tâcher ou à les modifier. Notamment la migration en surface des cires modifie l'aspect extérieur des surfaces des compositions élastomères en les rendant ternes et grises. On appelle ce phénomène l' "efflorescence" des cires.

Ces migrations sont dommageables sur des parties blanches ou colorées des pneumatiques mais pénalisent également les pneumatiques ou parties de pneumatiques de couleur noire qui voient leurs surfaces extérieures passer d'un aspect brillant à un aspect terne et gris. Pour préserver l'aspect de surface des pneumatiques, on limite donc la proportion de ces composés dans les mélanges caoutchouteux et par conséquent, leur action.

10 De plus, les proportions de cires et de composés anti-ozonants sont également limitées du fait des problèmes de cohésion de mélange et afin de conserver les propriétés des mélanges caoutchouteux.

D'autres solutions ont été proposées telles que celle décrite dans la demande EP-0 728 810, qui consiste à déposer sur la surface à protéger du pneumatique 15 vulcanisé une ou plusieurs couches d'un revêtement de protection anti-ozone et anti-migrations constitué par une composition aqueuse comprenant un polymère choisi dans le groupe des esters acryliques, méthacryliques et vinyliques, et un constituant comprenant une silice hydrophile et un polymère dont le monomère est choisi parmi les monomères acryliques, méthacryliques et vinyliques. Un tel 20 revêtement est d'autant plus intéressant qu'il est déposé sur le pneumatique déjà vulcanisé, ce qui évite toutes les contraintes et modifications liées aux mouvements de compositions crues lors de la cuisson.

Cependant une telle composition adhère mal sur une surface caoutchouteuse, c'est pourquoi, comme on le voit à la lecture de cette publication, cette 25 composition est déposée en couche de très faible épaisseur, préférentiellement de 3 à 15 µm, ce qui rend son décollement difficile malgré une mauvaise adhérence.

- 3 -

Or la conséquence directe de la minceur du revêtement apparaît clairement être sa faible longévité.

L'invention a donc pour objet un pneumatique comportant un nouveau revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone permettant de pallier ces
5 inconvénients.

La demanderesse a découvert de façon surprenante que certains polyuréthanes peuvent constituer un tel revêtement de protection. Ce revêtement peut avantageusement être déposé sur le pneumatique vulcanisé après un traitement de la surface concernée, ce qui permet au polyuréthane d'adhérer de façon
10 satisfaisante à la surface du pneumatique et ainsi, notamment, de ne pas avoir de limitation en terme d'épaisseur du revêtement.

Selon l'invention, le pneumatique dont une partie au moins de la surface caoutchouteuse extérieure à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés est recouverte d'un revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone
15 caractérisé par le fait que ce revêtement comprend au moins une couche au contact de l'air constituée par du polyuréthane réalisé à partir d'un polyol choisi parmi les polyéthers ou polyesters aliphatiques et les polyéthers ou polyesters dont la chaîne principale est semi-aromatique, la liaison entre l'élastomère et le polyuréthane étant réalisée grâce aux fonctions polaires polaires et ce revêtement
20 comprenant des agents tensioactifs. Ces fonctions polaires situées à la surface de l'élastomère sont encore plus efficaces lorsqu'elles possèdent au moins un hydrogène mobile capable de réagir avec le revêtement pour former des liaisons covalentes.

Avantageusement, le polyuréthane possède une température de transition vitreuse
25 inférieure ou égale à -20°C et un allongement à la rupture supérieur ou égal à 100%.

- 4 -

La température de transition vitreuse d'un polymère est la température où le comportement mécanique du polymère évolue d'un comportement vitreux, rigide et cassant à un comportement caoutchouteux.

Cette couche permet, ainsi, de former un revêtement continu, souple et adhérent sur la surface du pneumatique. Ce revêtement s'oppose par sa présence aux dégradations dues à l'ozone. Le comportement caoutchouteux du revêtement obtenu permet de résister à toutes les déformations subies après la fabrication des pneumatiques et en particulier lors de son gonflage et dans son utilisation ultérieure.

10 Par ailleurs, ce revêtement présente l'avantage d'empêcher les migrations des cires vers la surface par effet barrière en évitant ainsi leur efflorescence.

Ce revêtement confère également un aspect esthétique intéressant au pneumatique en jouant le rôle d'un vernis dont on peut faire varier la brillance en rajoutant de manière connue un additif tel que de la silice hydrophile (dans des proportions allant de 5 à 30 parties pour cent parties de polyuréthane). Un tel vernis non pigmenté est transparent et ce vernis :

- peut être appliqué sur un pneumatique noir sans que la migration des dérivés oxydés des antiozonants ne soit gênante car ces derniers restent en solution dans la couche de vernis quasiment sans que le noir du pneumatique perçu par transparence ne soit modifié,
- ou peut également être appliquée sur une partie colorée de pneumatique qui dans ce cas ne doit pas contenir d'antiozonants donnant des dérivés oxydés tachants (fortement colorés).

De plus, pour masquer les irrégularités de teinte à la surface d'un pneumatique noir il peut être avantageux de teinter le vernis en noir en rajoutant un pigment organique noir ou du noir de carbone.

- 5 -

L'invention a également pour objet un procédé de protection de la surface extérieure d'un pneumatique vis-à-vis de l'ozone et d'amélioration de l'esthétique du pneumatique, de mise en œuvre simple.

Le procédé de protection anti-ozone d'au moins une partie de la surface extérieure d'un pneumatique, dont la composition est à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés, comprend, conformément à l'invention, les étapes suivantes :

- on fait subir un traitement à la surface du pneumatique vulcanisé afin de rendre polaire et fonctionnaliser les élastomères de cette surface,
- 10 - on applique sur cette surface traitée au moins une couche constituée par une dispersion aqueuse de polyuréthane,
- et on laisse sécher cette couche jusqu'à la formation d'un revêtement de protection.

Avantageusement, l'application de la dispersion aqueuse de polyuréthane est
15 réalisée à température ambiante.

Ainsi ce procédé peut aisément être mis en œuvre sur le pneumatique vulcanisé et ceci, sans nécessiter par ailleurs, d'opération de chauffage bien qu'il soit possible par une élévation modérée de la température à la surface du pneumatique d'accélérer les opérations de séchage.

20

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture d'un exemple de réalisation d'un pneumatique conforme à l'invention et du procédé de mise en œuvre.

25

Le procédé vise à protéger vis-à-vis de l'ozone et à améliorer l'esthétique de la surface d'un pneumatique, dont la composition est à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés.

- 6 -

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

- 5 De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs
10 butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM (terpolymère éthylène-propylène-diène) n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

Le procédé consiste dans un premier temps à déposer sur ladite surface extérieure
15 à protéger du pneumatique vulcanisé, une solution contenant un agent de fonctionnalisation afin de fonctionnaliser les élastomères diéniques et de permettre ensuite le collage d'une dispersion aqueuse de polyuréthane conforme à l'invention. Le pneumatique peut être indifféremment monté et gonflé préalablement à ces opérations ou non.

20 L'agent de fonctionnalisation est choisi préférentiellement parmi le groupe constitué par les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux additionnés à de l'acide chlorhydrique, en particulier les hypochlorites de sodium, de potassium ou de calcium, et par l'acide trichloroisocyanurique, TIC, qui permettent de réaliser une chloration et une oxydation à la surface du mélange caoutchouteux.

- 7 -

Les agents de fonctionnalisation étant en solution dans un solvant tel que l'eau pour les hypochlorites et dans un solvant anhydre tel que l'acétate d'éthyle pour l'acide trichloroisocyanurique dans une concentration allant de 1 à 5% en poids, qui présentent tous deux l'avantage de s'évaporer ensuite aisément.

- 5 Ce traitement permet de rendre polaire et fonctionnaliser la surface caoutchouteuse de façon à permettre une très bonne adhésion de la couche de polyuréthane et en permettant la formation de liaisons covalentes entre le polyuréthane et les élastomères diéniques essentiellement insaturés du mélange caoutchouteux grâce aux fonctions polaires créées. Le TIC permet également
10 d'améliorer le mouillage ce qui favorise encore l'adhésion de la couche de polyuréthane.

On peut ainsi déposer une telle solution à température ambiante, l'application pouvant se faire par tous les moyens connus et notamment au pinceau, au rouleau ou par pulvérisation au pistolet.

- 15 On laisse alors sécher la solution de 10 à 30 minutes afin d'une part que la réaction chimique avec la surface caoutchouteuse puisse avoir lieu et, d'autre part, que le solvant s'évapore. Pour accélérer cette opération on peut procéder à un chauffage de la surface du pneumatique, cependant il faut veiller à ce que celle-ci ne dépasse pas 60°C afin d'éviter que les fonctions polaires formées à la
20 surface ne migrent vers l'intérieur du mélange caoutchouteux et ne soient alors plus accessibles ni disponibles afin d'opérer des liaisons avec le polyuréthane.

On applique alors sur la surface ainsi traitée une couche mince d'une dispersion aqueuse de polyuréthane par tout moyen approprié comme pour le traitement précédent.

- 8 -

L'utilisation d'une dispersion aqueuse est particulièrement intéressante. En effet, on peut ainsi d'une part déposer le polyuréthane par tout moyen choisi notamment par pulvérisation ce qui présente l'avantage de pouvoir réaliser une couche extrêmement fine si on le souhaite, d'autre part, on obtient par la dépose de cette dispersion aqueuse une répartition très homogène des molécules de polyuréthane dans la couche réalisée et comme on le redira plus tard avec une réaction qui ne nécessite pas d'apport calorique.

Malgré ces avantages l'utilisation d'une telle dispersion va à l'encontre des a priori de l'homme du métier. En effet, ce sont généralement les groupes isocyanates libres portés par les polyuréthanes qui permettent de créer une liaison entre surface polaire et lesdits polyuréthanes, or les groupes isocyanates libres nuisent à la stabilité du polyuréthane dans l'eau, il paraît donc tout à fait cohérent d'écartier la possibilité d'une dispersion aqueuse, le problème de la liaison surface polaire - polyuréthane constituant déjà une difficulté à surmonter.

- 15 On a constaté de façon étonnante qu'avec des polyuréthanes autoréticulables tels que décrits dans la communication " New polymer synthesis for (self)crosslinkable urethanes and urethanes/acrylics " présentée par Ad. OVERBEEK EUROCOAT 97 à Lyon Eurexpo, 23-25 sept. 97, susceptibles de réticuler par formation d'azométhine ou par auto-oxydation, la seule présence des fonctions polaires chlorées ou oxydées est suffisante pour permettre l'adhésion du polyuréthane même sans isocyanate libre et son maintien malgré les sollicitations et les contraintes subies par le pneumatique comme le montreront les exemples cités plus loin dans la description. Or de tels polyuréthanes peuvent être utilisés sous forme de dispersion aqueuse.
- 25 On peut néanmoins faire appel à des polyuréthanes contenant des groupes isocyanates libres si ces derniers sont protégés au cœur des particules de la

- 9 -

dispersions aqueuses. On peut noter que des revêtements tels que décrit dans la demande EP-0 728 810 de l'art antérieur, ne réagissent pas avec des fonctions polaires et ainsi qu'un tel traitement de surface est sans intérêt pour de telles compositions.

5 Le polyuréthane utilisé dans la dispersion est réalisé à partir d'un polyol choisi parmi les polyéthers ou polyesters aliphatiques et les polyéthers ou polyesters dont la chaîne principale est semi-aromatique, ce qui assure au revêtement son insensibilité à l'ozone, ce polyuréthane possédant, de plus, une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C et un allongement à la rupture 10 supérieur ou égal à 100% afin d'avoir un comportement caoutchouteux et une élasticité cohérente avec ceux du pneumatique pour résister aux sollicitations subies par ce dernier.

On choisit d'ailleurs de préférence un polyuréthane possédant un allongement à la rupture supérieur 200%.

15 Parmi les polyuréthanes conformes à l'invention, on peut citer les polyuréthanes obtenus à partir :

- de polyol de masse moléculaire comprise entre 500 et 4000 g à base d'un polyester tel qu'un polyéthylène adipate, un polycarbonate, un polycaprolactone ou à base d'un polyéther tel qu'un polypropylèneglycol, un 20 polytétraméthylèneglycol ou un prolyhexaméthylèneglycol,
- d'un polyisocyanate de fonctionnalité 2 tel que le toluène diisocyanate (TDI), le diphenyle méthane diisocyanate (MDI), le dicyclohexyl méthane diisocyanate, le cyclohexyl diisocyanate ou l'isophrone diisocyanate, ou de fonctionnalité 3 tel qu'un triisocyanate obtenu par trimérisation d'un des

- 10 -

diisocyanates cités ci-dessus ou de fonctionnalité comprise entre 2 et 3 tel qu'un polyisocyanate liquide dérivé du MDI ;

- et éventuellement d'un allongeur tel qu'une diamine ou un diol dissout dans la phase aqueuse de la dispersion de polyuréthane.
- 5 Quel que soit le polyuréthane choisi, il est nécessaire de prévoir dans la dispersion aqueuse la présence d'agents tensioactifs pour améliorer notamment la stabilité de l'émulsion réalisée.

Ces agents tensioactifs peuvent être soit ajoutés à la dispersion, des groupes polaires à caractère anionique tels que les carboxylates, les sulfonates, les sulfates 10 ou les phosphates, paraissant particulièrement intéressants bien que l'on puisse tout à fait envisager de faire appel à d'autres agents tensioactifs, soit directement portés par la chaîne du polyuréthane.

La concentration de polyuréthane dans la dispersion aqueuse de polyuréthane est préférentiellement comprise entre 10 et 50 % en fonction de la localisation de la 15 surface du pneumatique à protéger, en effet en dessous de 10% la concentration est trop faible pour obtenir les effets escomptés et au-delà de 50% la dispersion devient très visqueuse et difficile à appliquer.

Le choix de la concentration dépend de la nécessité ou non pour la surface à protéger d'une épaisseur finale importante de revêtement auquel cas on choisira 20 de préférence la concentration la plus élevée pour diminuer le nombre de couches à appliquer et inversement.

On laisse alors sécher ladite couche jusqu'à ce que le polyuréthane ait complètement réagi avec les fonctions réactives en surface du mélange caoutchouteux afin d'adhérer sur la surface traitée et que l'eau se soit totalement

évaporée formant ainsi le revêtement de protection. A température ambiante, le temps de séchage est de l'ordre de l'heure, temps que l'on peut comme précédemment réduire à quelques minutes en opérant un chauffage, par exemple en réalisant une circulation d'air chaud ou par chauffage radian, qui respecte un 5 maintien d'une température en surface du pneumatique inférieure à 60°.

Pour avoir l'épaisseur voulue du revêtement formé après le séchage de la dispersion aqueuse, il peut être intéressant d'appliquer la solution polyuréthane en une ou plusieurs couches successives. De bons résultats sont obtenus avec des revêtements secs d'une épaisseur supérieure ou égale à 5 µm.

10 Cependant l'épaisseur souhaitée va varier en fonction de la surface où le revêtement est appliqué.

Ainsi pour les fonds de sillon des sculptures de la bande de roulement des pneumatiques pour avion qui se fissurent rapidement sous l'action de l'ozone même au repos du fait des contraintes permanentes importantes dues à la pression 15 de gonflage, on préférera une épaisseur comprise entre 100 µm et 500 µm. Par contre, pour une application par exemple sur la surface extérieure des flancs d'un pneumatique, une épaisseur comprise entre 5 µm et 50µm sera suffisante.

Bien entendu, le revêtement de protection ne peut pas être efficace sur les parties 20 du pneumatique en contact permanent avec le sol. Ainsi si on le dépose sur l'ensemble de la surface de la bande de roulement, le revêtement permet de protéger la bande de roulement avant son utilisation et poursuit son action sur les parties qui ne sont pas en contact avec le sol donc notamment les fonds de creux (sillon) des sculptures, la partie de revêtement recouvrant les sommets des sculptures directement en contact avec le sol étant rapidement détruite puisque 25 soumise à usure.

Dans ce qui suit, on décrira un exemple de pneumatique comportant un revêtement conforme à l'invention, pour protéger les fonds de sillon des sculptures de sa bande de roulement. Cet exemple ne saurait constituer une limitation des surfaces d'un pneumatique protégeables grâce à un tel revêtement.

- 5 Ainsi, le pneumatique vulcanisé comprend une bande de roulement dont la surface extérieure qui a été fonctionnalisée afin de présenter à sa surface des fonctions polaires réactives, est recouverte par une couche de polyuréthane adhérant à cette surface par ses liaisons covalentes avec les fonctions créées. La couche de polyuréthane constitue ainsi un revêtement de protection vis-à-vis de
10 l'ozone constitué par une dispersion aqueuse de polyuréthane.

Ce revêtement recouvre l'ensemble de la surface de la bande de roulement, c'est-à-dire les fonds des sculptures et les sommets des sculptures en contact direct avec le sol.

- Comme on l'a dit précédemment, il est clair que, très rapidement, lors du roulage,
15 le revêtement recouvrant les sommets des sculptures disparaîtront du fait de l'usure de la bande de roulement, par contre le revêtement reste permanent sur les fonds de sculpture.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples, les propriétés des compositions sont évaluées comme suit :

- 20 - "Tenue en statique" : test de la résistance mécanique du revêtement, le pneumatique étant laissé pendant 96 heures sous 40 pphm, parties par centaine de millions, d'ozone.
- "Tenue en dynamique" : test de la résistance mécanique du revêtement sous sollicitation dynamique, 6000 km sur une rouleuse avec une flèche imposée

de 30 % à 50km/h sous 40 pphm d'ozone, ce test impose une déformation dynamique en surface des flancs de l'ordre de 15 % d'extension.

- "Test avion" : test de la résistance mécanique du revêtement sous sollicitation dynamique lors de 8 "roulages" avec une force Z de 30470daN s'exerçant sur le pneumatique, 2 "roulages" avec une force 1,2Z et de 50 "décollages" avec une force Z et 1 "décollage" avec une force 1,5Z. Le "roulage" correspond à une distance parcourue de 11km à 65 km/h et le "décollage" à une distance minimum de 3,5 km à une vitesse de 380km/h.
- "Aspect" : observation visuelle (à l'œil nu) de l'aspect esthétique du revêtement.

Les compositions utilisées dans les exemples sont les suivantes :

- Solution A : dispersion (à 38%) de polyuréthane réalisé à partir d'un polyester aliphatique présentant un taux d'élongation inférieur à 50%, commercialisée par la société AVECIA sas, sous la dénomination NeoRez R-560.
- 15 - Solution B : dispersion (à 35%) de polyuréthane réalisé à partir d'un polyester aliphatique présentant un taux d'élongation supérieur à 700 %, commercialisée par la société AVECIA sas, sous la dénomination NeoRez R-550.
- 20 - Solution C : dispersion (à 40%) de polyuréthane réalisé à partir d'un polyéther aliphatique ne présentant un taux d'élongation de 650 %, commercialisée par la société AVECIA sas, sous la dénomination NeoRez R-987.
- Solution TIC : Acide trichloroisocyanurique à 3% dans de l'acétate d'éthyle.

- 14 -

Exemple 1

Dans cet exemple, on a utilisé un pneumatique de tourisme de dimension 185/65 R14 gonflé sous une pression de 2 bars pour tester en dynamique l'efficacité d'un revêtement conforme à l'invention.

- 5 La surface d'une moitié de flanc de ce pneumatique, surface témoin, a été laissée dans son état après vulcanisation du pneumatique pour servir de témoin.

La surface de l'autre moitié de flanc, surface revêtue, a été traitée avant gonflage avec une solution de TIC, séchée puis on a appliquée sur cette moitié la solution A diluée jusqu'à l'obtention d'une concentration de 20 %. Après séchage, la couche 10 de polyuréthane obtenue est d'environ 7 µm.

Le pneumatique est alors monté sur une jante et gonflé à une pression de 2 bars.

Après le test de tenue en dynamique, on constate l'aspect des flancs du pneumatique :

- 15 - la surface témoin est complètement fissurée et présente une coloration terne et grise caractérisant le fait que le phénomène d'efflorescence des cires s'est produit,

- la surface revêtue a gardé son revêtement brillant cependant quelques détériorations sont apparus montrant que le taux d'élongation du polyuréthane utilisé est insuffisant.

- 20 Malgré le manque de souplesse du revêtement testé ici, son efficacité vis-à-vis de l'ozone et pour préserver l'esthétique de la surface du pneumatique apparaît clairement.

Exemple 2

Dans cet exemple, on a utilisé un pneumatique d'avion de dimension 50*200 R22 afin de comparer l'efficacité de revêtements conformes à l'invention par rapport à un témoin non protégé.

- 5 On a recouvert 3 fonds de sillon des sculptures de la bande de roulement du pneumatique, comme suit :

Fonds de sillon 2 : aucun revêtement, fonds de sillon témoin.

Fonds de sillon 2B : on a appliqué la solution TIC puis, après séchage, on a déposé la solution B pour obtenir une épaisseur après séchage d'environ 100µm.

- 10 Fonds de sillon 2C : identique au fonds de sillon 2B mais avec la solution C.

Après gonflage du pneumatique monté sur jante à 16 bars, les résultats obtenus suite au test de tenue en statique sont consignés dans le tableau II suivant :

Tableau II

Fonds de sillon	2	2B	2C
Traitement surface	-	Solution TIC	Solution TIC
Revêtement	-	Solution B	Solution C
Aspect après test statique	Très fissuré	Pas de dégradation	Pas de dégradation

On constate que le fonds de sillon 2 ne comportant aucun revêtement et qui

- 15 correspond en fait à un témoin, est complètement fissuré, en effet même en statique étant donné la pression de gonflage des pneumatiques les déformations

permanentes sont très importantes, elles atteignent localement 100%, et l'action de l'ozone est donc très efficace.

Par contre, sur les fonds de sillon 2B et 2C, dont les surfaces ont été activées et recouvertes respectivement avec les revêtements à base de solution B et C conformes à l'invention, on constate qu'il n'apparaît aucune dégradation c'est-à-dire pas de décollement du revêtement et pas de fissure. Ces fonds de sillon 2B et 2C ont donc été protégés efficacement contre l'action de l'ozone aussi bien dans le cas d'un polyuréthane à base de polyester ou polyéther aliphatique.

Exemple 3

10 Dans cet exemple, on a utilisé un pneumatique identique à celui décrit dans l'exemple précédent pour réaliser un test avion et étudier l'influence des déformations dynamiques lors de roulage et décollage de tel pneumatique sur la tenue d'un revêtement conforme à l'invention.

15 Les fonds de sillon des sculptures de la bande de roulement du pneumatique ont été préparés comme suit :

Les fonds de sillon 3B et 3C sont respectivement identiques aux fonds de sillon 2B et 2C de l'exemple précédent.

20 Les fonds de sillon 3'B et 3'C n'ont pas subi l'opération de traitement de surface avec la solution TIC mais sont recouverts par un revêtement d'une épaisseur d'environ 100µm de polyuréthane obtenu à partir du dépôt respectivement des solutions B et C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III suivant.

Tableau III

Fonds de sillon	3B	3C	3'B	3'C
Traitement surface	Solution TIC	Solution TIC	-	-
Revêtement	Solution B	Solution C	Solution B	Solution C
Aspect après test dynamique	Pas de dégradation	Pas de dégradation	Fissuré Revêtement décollé	Fissuré Revêtement décollé

On constate que les revêtements conformes à l'invention des fonds de sillon 3B et 3C ont résisté sous atmosphère normale et au décollement dans les tests dynamiques, par contre les revêtements recouvrant les fonds de sillon 3'B et 3'C sous l'effet de la force centrifuge se sont décollés et n'ont donc plus protégé les fonds de sillon qui se sont fissurés sous l'action de l'ozone présente dans l'atmosphère.

Les revêtements polyuréthanes conformes à l'invention assurent donc une protection anti-ozone aussi bien sous contraintes en statique et en dynamique, 10 cependant il est nécessaire pour maintenir la liaison entre ces revêtements et la surface caoutchouteuse à protéger de faire subir à celle-ci, préalablement au dépôt du revêtement, un traitement de fonctionnalisation permettant ensuite la création avec le revêtement de liaisons covalentes.

REVENDICATIONS

- 1) Pneumatique dont une partie au moins de la surface caoutchouteuse extérieure à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés est recouverte d'un revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone caractérisé par le fait que ce revêtement comprend au moins une couche au contact de l'air constituée par du polyuréthane réalisé à partir d'un polyol choisi parmi les polyéthers ou polyesters aliphatiques et les polyéthers ou polyesters dont la chaîne principale est semi-aromatique, la liaison entre l'élastomère et le polyuréthane étant réalisée grâce aux fonctions polaires et ce revêtement comprenant des agents tensioactifs.
- 2) Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel les agents tensioactifs sont constitués par des groupes fonctionnels portés par la chaîne du polyuréthane.
- 3) Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel les agents tensioactifs contiennent des groupes polaires à caractère anionique.
- 4) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le revêtement comprend des molécules d'azométhine.
- 5) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le polyuréthane possède une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C et un allongement à la rupture supérieur ou égal à 100%.
- 6) Pneumatique selon la revendication 5, dans lequel l'allongement à la rupture du polyuréthane est supérieur à 200%.
- 7) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans, lequel les fonctions polaires sont des fonctions chlorées ou oxydées.

- 19 -

- 8) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la couche de polyuréthane a une épaisseur supérieure ou égale à 5 µm.
- 9) Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel la couche de polyuréthane a une épaisseur comprise entre 100 µm et 500 µm.
- 5 10) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la partie de la surface extérieure du pneumatique recouverte par le revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone est la surface extérieure de la bande de roulement.
- 10 11) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la partie de la surface extérieure du pneumatique recouverte par le revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone est la surface des fonds de sillons de sculpture de la bande de roulement.
- 15 12) Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la partie de la surface extérieure du pneumatique recouverte par le revêtement de protection vis-à-vis de l'ozone est la surface de l'un des flancs du pneumatique.
- 13) Procédé de protection anti-ozone d'au moins une partie de la surface extérieure d'un pneumatique, à base d'élastomères diéniques essentiellement insaturés, dans lequel :
 - 20 - on fait subir un traitement à la surface du pneumatique vulcanisé afin de rendre polaire et fonctionnaliser les élastomères de cette surface,
 - on applique sur cette surface traitée au moins une couche constituée par une dispersion aqueuse de polyuréthane,
 - et on laisse sécher cette couche jusqu'à la formation d'un revêtement de protection.

- 20 -

14) Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'application de la dispersion aqueuse de polyuréthane est réalisée à température ambiante.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans lequel le séchage de la couche constituée par la dispersion aqueuse de polyuréthane est réalisé à température ambiante.

5

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans lequel le séchage de la couche constituée par une dispersion aqueuse de polyuréthane est réalisé à chaud, la température de la surface revêtue ne dépassant pas 60°C.

10 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel le traitement de surface du pneumatique consiste à déposer sur ladite surface un agent de fonctionnalisation en solution dans un solvant, et à sécher jusqu'à évaporation du solvant.

15 18) Procédé selon la revendication 17, dans lequel le dépôt de la solution contenant l'agent de fonctionnalisation est réalisé à température ambiante.

19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, dans lequel le séchage de la solution contenant l'agent de fonctionnalisation est réalisé à température ambiante.

20 20) Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, dans lequel le séchage de la solution contenant l'agent de fonctionnalisation est réalisé à chaud, la température de la surface où la solution a été déposée ne dépassant pas 60°C.

21) Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, dans lequel l'agent de fonctionnalisation est choisi parmi les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux additionnés à de l'acide chlorhydrique.

25

- 21 -

22) Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'agent de fonctionnalisation est choisi parmi le groupe constitué par les hypochlorites de sodium, de potassium ou de calcium additionnés à de l'acide chlorhydrique.

5 23) Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, dans lequel l'agent de fonctionnalisation est l'acide trichloroisocyanurique.

24) Procédé selon la revendication 23, dans lequel l'acide trichloroisocyanurique est mis en solution dans de l'acétate d'éthyle.

25) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 24, dans lequel la dispersion aqueuse de polyuréthane contient des agents tensioactifs.

10 26) Procédé selon la revendication 25, dans lequel les agents tensioactifs sont constitués par des groupes fonctionnels portés par la chaîne du polyuréthane.

27) Procédé selon la revendication 25, dans lequel les agents tensioactifs contiennent des groupes polaires à caractère anionique.

15 28) Procédé selon l'une des revendications 13 à 27, dans lequel le polyuréthane est autoréticulable.

29) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 28, dans lequel la concentration de polyuréthane dans la dispersion aqueuse de polyuréthane est comprise entre 10 et 50% en poids.

30) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 29, dans lequel le 20 polyuréthane utilisé dans la dispersion aqueuse de polyuréthane est réalisé à partir d'un polyol choisi parmi les polyéthers ou polyesters aliphatiques et les polyéthers ou polyesters dont la chaîne principale est semi-aromatique, le polyuréthane possédant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C et un allongement à la rupture supérieur ou égal à 100%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
nal Application No
PCT/EP 01/06356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J7/04 B60C13/00 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J B60C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 183 983 A (DUNLOP LTD) 21 December 1973 (1973-12-21)	1,5-12
A	claims 2,7-13	13,17-24
Y	US 3 813 257 A (WEST J) 28 May 1974 (1974-05-28)	1,5-12
A	claims 1,5 column 3, line 14 - line 53 column 5, line 17 - line 49 examples 1,2	13
Y	CA 1 057 640 A (FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) 3 July 1979 (1979-07-03)	1,5,6, 10-12
A	claims 1-8 example 5	13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 October 2001	05/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Haltemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
inal Application No
PCT/EP 01/06356

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 728 810 A (MICHELIN & CIE) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application claims 1,17	1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte

nal Application No

PCT/EP 01/06356

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2183983	A 21-12-1973	GB AR AU DE ES FR IE IT JP ZA	1405257 A 199667 A1 5531573 A 2323614 A1 414587 A1 2183983 A1 37711 B1 990554 B 49048770 A 7302873 A	10-09-1975 23-09-1974 07-11-1974 29-11-1973 01-06-1976 21-12-1973 28-09-1977 10-07-1975 11-05-1974 27-03-1974
US 3813257	A 28-05-1974		NONE	
CA 1057640	A 03-07-1979	CA	1057640 A1	03-07-1979
EP 0728810	A 28-08-1996	FR FR EP JP US US	2730740 A1 2740460 A3 0728810 A2 8245852 A 5977239 A 5891525 A	23-08-1996 30-04-1997 28-08-1996 24-09-1996 02-11-1999 06-04-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/EP 01/06356A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J7/04 B60C13/00 C09D175/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J B60C C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PÄJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 183 983 A (DUNLOP LTD) 21 décembre 1973 (1973-12-21)	1,5-12
A	revendications 2,7-13	13,17-24
Y	US 3 813 257 A (WEST J) 28 mai 1974 (1974-05-28)	1,5-12
A	revendications 1,5 colonne 3, ligne 14 - ligne 53 colonne 5, ligne 17 - ligne 49 exemples 1,2	13
Y	CA 1 057 640 A (FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) 3 juillet 1979 (1979-07-03)	1,5,6, 10-12
A	revendications 1-8 exemple 5	13
		-/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23 octobre 2001

05/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/EP 01/06356

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 728 810 A (MICHELIN & CIE) 28 août 1996 (1996-08-28) cité dans la demande revendications 1,17	1,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de publication

PCT/EP 01/06356

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2183983	A 21-12-1973	GB 1405257 A AR 199667 A1 AU 5531573 A DE 2323614 A1 ES 414587 A1 FR 2183983 A1 IE 37711 B1 IT 990554 B JP 49048770 A ZA 7302873 A	10-09-1975 23-09-1974 07-11-1974 29-11-1973 01-06-1976 21-12-1973 28-09-1977 10-07-1975 11-05-1974 27-03-1974
US 3813257	A 28-05-1974	AUCUN	
CA 1057640	A 03-07-1979	CA 1057640 A1	03-07-1979
EP 0728810	A 28-08-1996	FR 2730740 A1 FR 2740460 A3 EP 0728810 A2 JP 8245852 A US 5977239 A US 5891525 A	23-08-1996 30-04-1997 28-08-1996 24-09-1996 02-11-1999 06-04-1999